

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP 22283

(4)

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 42 27 600 A 1**

(51) Int. Cl. 5:  
**C 09 D 11/18**  
C 08 L 71/02  
// B01F 17/52

(21) Aktenzeichen: P 42 27 600.4  
(22) Anmeldetag: 20. 8. 92  
(43) Offenlegungstag: 25. 2. 93

DE 42 27 600 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
21.08.91 JP 232499/91 21.08.91 JP 232500/91  
21.08.91 JP 232501/91 22.07.92 JP 215684/92

(71) Anmelder:  
Mitsubishi Pencil K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:  
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,  
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Schmidt, J., Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw.,  
8000 München

(72) Erfinder:  
Saito, Mitzue, Yamato, Kanagawa, JP

(54) **Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber**

(57) Die vorliegende Erfindung stellt eine wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber bereit, die die hochgradige Herabsetzung der Oberflächenspannung verhindert, um die Schrift vor Verschmieren zu schützen, die hervorragende Beständigkeit gegen Austrocknen besitzt und die ausreichende Schmiermitteleigenschaften aufweist, um eine Kugel gleichmäßig rotieren zu lassen und die Reibung am Kugelsitz zu verringern, wodurch die Schreibeigenschaften des Kugelschreibers merklich verbessert werden und gute Schreibeigenschaften erhalten werden.  
Die erfindungsgemäße wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und wenigstens ein Addukt aus einem mehrwertigen Alkohol und Alkylenoxid umfaßt, wobei der mehrwertige Alkohol aus der Gruppe Polyglycerin, Glycerin, Trimethylolpropan oder einem Gemisch davon ausgewählt ist.

DE 42 27 600 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung. Insbesondere betrifft sie eine für Kugelschreiber geeignete, wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung.

In einer üblichen wäßrigen Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist ein Pigment als Färbemittel dispergiert. Wasser oder ein wasserlösliches Lösungsmittel, wie Glykol oder Glycerin werden als Lösungsmittel verwendet, wobei das Lösungsmittel der Hauptbestandteil zum Verhindern des Austrocknens der Tinte (Beständigkeit gegen Austrocknen) an der Spitze des Kugelschreibers ist. Jedoch weist eine derartige, übliche Tinte schlechte Schmiermitteleigenschaften auf, so daß der Reibungswiderstand zwischen der Kugel und dem Kugelsitz groß ist, wenn die Kugel während des Schreibens gedreht wird, wodurch sich die folgenden Nachteile ergeben: der Kugelsitz wird abgenutzt, die Kugel wird eingezogen, die Kugel wird lose oder das Fließverhalten der Tinte wird uneinheitlich, mit der Folge, daß die Schriftqualität merklich schlechter wird. Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde versucht, ein Schmierverbesserungsmittel, wie eine ungesättigte Fettsäure oder Kaliumoleat hinzuzufügen.

JP-A-63-2 34 073 offenbart eine Tinte für einen Kugelschreiber, enthaltend einen Farbstoff und ein Polyglycerin-Ethylenoxid-Addukt und JP-A-55-1 06 273 offenbart eine wäßrige Tintenzusammensetzung für einen Kugelschreiber, enthaltend einen Farbstoff, ein Addukt aus Sorbit oder Glycerin und Polyoxyalkylen und einem fluorhaltigen grenzflächenaktiven Stoff. In beiden Veröffentlichungen wird beschrieben, daß diese Tinten für Kugelschreiber hervorragende Schmiermitteleigenschaften und eine gleichmäßige Schriftqualität aufweisen. Wird der Farbstoff jedoch zusammen mit dem Alkylenoxidaddukt verwendet, sind die Schmiermitteleigenschaften hervorragend, aber die Tinte neigt dazu zu verschmieren.

Weiterhin offenbart JP-A-62-10 547 eine für ein Tintenstrahlschreibsystem geeignete Schreibflüssigkeit, die ein Glycerin-Alkylenoxid-Addukt enthält. Wird die Schreibflüssigkeit jedoch für Kugelschreiber verwendet, besitzt sie die Nachteile, daß die Schmiermitteleigenschaften nicht immer befriedigend sind und die Dispersion des Pigments nicht ausreichend ist.

Im Fall der vorhergehend erwähnten, herkömmlichen Zusammensetzungen können ausreichende Schmiereigenschaften nicht erhalten werden, und das Schreiben wird infolge des Verschleißes des Kugelsitzes unmöglich. Außerdem werden auch einige praktische Probleme beobachtet. Sogar wenn ausreichende Schmiermitteleigenschaften erhalten werden können, ist die Oberflächenspannung der Tinte unzureichend und die Schrift verschmiert leicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber bereitzustellen, die die hochgradige Herabsetzung der Oberflächenspannung verhindern kann, um die Schrift vor Verschmieren zu schützen, die hervorragende Beständigkeit gegen Austrocknen besitzt und die ausreichenden Schmiermitteleigenschaften aufweist, um die Kugel gleichmäßig rotieren zu lassen und die Reibung am Kugelsitz zu verringern, wodurch die Schreibeigenschaften des Kugelschreibers merklich verbessert werden und gute Schreibeigenschaften erhalten werden. Die Lösung dieser Aufgabe beruht auf dem überraschenden Befund, daß eine Pigment-Tinte für Kugelschreiber mit den genannten verbesserten Eigenschaften dadurch erhalten werden kann, daß ein Addukt aus einem spezifischen mehrwertigen Alkohol mit einem Alkylenoxid zu einer Pigment-Tintenzusammensetzung hinzugefügt wird.

Die erfindungsgemäße, wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und wenigstens ein Addukt aus einem mehrwertigen Alkohol und einem Alkylenoxid umfaßt, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Addukte von Polyglycerin und einem Alkylenoxid, der Addukte von Glycerin und einem Alkylenoxid, in denen 1 bis 150 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Glycerin hinzugefügt sind, der Addukte von Trimethylolpropan und einem Alkylenoxid und Gemischen davon.

Eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen, wäßrigen Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und ein Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt umfaßt.

Vorzugsweise umfaßt diese wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung 0,5 bis 40 Gew.-% Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 60 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Polyglycerin mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 4 hinzugefügt sind, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen, wäßrigen Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und ein Glycerin-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 150 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Glycerin hinzugefügt sind, umfaßt.

Vorzugsweise umfaßt diese wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung 0,5 bis 40 Gew.-% Glycerin-Alkylenoxid-Addukt, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen, wäßrigen Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt zu einer wäßrigen Pigment-Tinte hinzugefügt wird, die hauptsächlich ein Pigment, ein Dispersionsmittel, ein wasserlösliches Lösungsmittel und Wasser umfaßt.

Vorzugsweise umfaßt diese wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung 0,5 bis 40 Gew.-% Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 60 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Trimethylolpropan hinzugefügt sind, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Ein Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt, das in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet wird, ist ein Addukt, in dem 1 bis 60 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Polyglycerin mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 4,

wie Diglycerin und Triglycerin, hinzugefügt sind. Beispielsweise kann ein derartiges Addukt durch Hinzufügen von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Gemisch davon zu einem Polymer, das 1 Mol Polyglycerin mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 4 enthält, erhalten werden. Der Gehalt an Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt beträgt 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Beträgt der Gehalt des Addukts weniger als 0,5 Gew.-%, können keine ausreichenden Schmiermitteleigenschaften erhalten werden und eine Verbesserung der Schreibeigenschaften des Kugelschreibers kann nicht erwartet werden. Beträgt er umgekehrt mehr als 40 Gew.-%, so nimmt die Viskosität der Tinte zu und das Fließverhalten der Tinte ist schlecht und ungenau. 5

Das Glycerin-Alkylenoxid-Addukt, das in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung verwendet wird, ist ein Addukt, in dem 1 bis 150 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Glycerin hinzugefügt sind. Beispielsweise kann ein derartiges Addukt durch Hinzufügen von 1 bis 150 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Gemisch davon zu 1 Mol Glycerin erhalten werden. Der Gehalt an Glycerin-Alkylenoxid-Addukt beträgt 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Beträgt der Gehalt des Addukts weniger als 0,5 Gew.-%, können keine ausreichenden Schmiermitteleigenschaften erhalten werden und eine Verbesserung der Schreibeigenschaften des Kugelschreibers kann nicht erwartet werden. Beträgt er umgekehrt mehr als 40 Gew.-%, so nimmt die Viskosität der Tinte zu und das Fließverhalten der Tinte ist schlecht und ungenau. 10 15

Das Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt, das in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung verwendet wird, ist ein Addukt, in dem 1 bis 60 Mol des Alkylenoxids zu 1 Mol Trimethylolpropan hinzugefügt sind. Beispielsweise kann ein derartiges Addukt durch Hinzufügen von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Gemisch davon zu 1 Mol Trimethylolpropan erhalten werden. Der Gehalt an Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt beträgt 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. 20

Beträgt der Gehalt an Addukt weniger als 0,5 Gew.-%, können ausreichende Schmiermitteleigenschaften und eine Verbesserung der Schreibeigenschaften des Kugelschreibers nicht erwartet werden. Beträgt er umgekehrt mehr als 40 Gew.-%, nimmt die Viskosität der Tinte zu und das Fließverhalten der Tinte ist schlecht und ungenau. 25

Das Addukt aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und Alkylenoxid der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung wird hergestellt aus Alkylenoxid und dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol in einer alkalikatalysierten Umsetzung in Gegenwart eines Überschusses Alkylenoxid. 30

Diese Reaktion verläuft derart, daß zunächst das Alkylenoxid mit dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol reagiert und anschließend die weitere Polymerisation des Alkylenoxids abläuft.

In einem Druckbehälter, der vorher mit Stickstoff gespült wird, werden der spezifische, mehrwertige Alkohol und Alkali gegeben. Anschließend wird tropfenweise das Alkylenoxid bei einem Druck von ungefähr 10 kg/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 100 bis 140°C hinzugefügt. 35

In der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung kann das Addukt aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und dem Alkylenoxid mit einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel gemischt werden. Beispiele dieses Lösungsmittels sind wasserlösliche mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Glycerin; Cellosolve®, wie Ethylenglykolmonomethylether (Methylcellosolve®) und Ethylenglykolmonoethylether (Ethylcellosolve®); Carbitol®, wie Diethylenglykolmonomethylether (Methylcarbitol®) und Diethylenglykolmonoethylether (Ethylcarbitol®); und Glykoletherester, wie Ethylenglykolmonoethyletheracetat. Diese Verbindungen können die Beständigkeit gegen Austrocknen verbessern. 40

Die Lösungsmittelmenge, die beigemischt wird, beträgt üblicherweise 40 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die Art des Pigments, das in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung verwendet werden kann, ist nicht besonders eingeschränkt. Nach Wahl können anorganische und organische Pigmente verwendet werden, die üblicherweise in wäßrigen Pigment-Tintenzusammensetzungen verwendet wurden. Beispiele dieser anorganischen Pigmente sind Titanoxid, Carbon-schwarz und Metallpulver. Beispiele der vorhergehend erwähnten organischen Pigmente sind Azofarblacke, unlösliche Azopigmente, Chelatazopigmente, Phthalocyaninpigmente, Perylene, Perylenpigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridonpigmente, Farblacke, Nitropigmente und Nitrosopigmente. 50

Typische verwendbare Beispiele des Pigments sind Phthalocyanin-blau (C.I. 74260), Phthalocyanin-grün (C.I. 74260), Hansa-gelb 3G (C.I. 11670), Disazo-gelb GR (C.I. 21100), Permanent rot 4R (C.I. 12335), Brilliant-carmine 6B (C.I. 15850) und Chinacridon-rot (C.I. 46500).

Diese Pigmente können einzeln oder in Kombination zweier oder mehrerer verwendet werden. Die Menge des verwendeten Pigments beträgt gewöhnlich 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. 55

Das Dispersionsmittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung haftet an der Oberfläche der Pigmentteilchen und ermöglicht, die Dispersion des Pigments im Wasser. Beispiele verwendbarer Dispersionsmittel sind nicht-ionische und anionische grenzflächenaktive Stoffe, und wasserlösliche Polymere, wobei letztere vorzugsweise verwendet werden. Beispiele nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe sind Polyoxyalkylenester höherer Fettsäuren, teilweise mit höheren Fettsäuren veresterte mehrwertige Alkohole und Saccharidester von höheren Fettsäuren. 60

Typische Beispiele der nicht-ionischen grenzflächenaktiven Stoffe sind Glycerinfettsäureester, Polyglycerin-fettsäureester, Propylenglykolfettsäureester, Pentaerythritolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitfettsäureester, Polyoxyethylenglycerinfettsäureester, Polyethylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylenalkylenether, Polyoxyethylenphytylsterole, Polyoxyethylenpolyorypropylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoryethylencastoröl, Polyoxyethylenlanolin, Polyoxyethylenlanolinalkohol, 65

Polyoxyethylenalkylamin, Polyoxyethylenfettsäureamide und Polyoxyethylenalkylphenylformaldehydkondensate.

Beispiele anionischer grenzflächenaktiver Stoffe sind alkylierte Sulfonate höherer Fettsäureamide und Alkylallylsulfonate, wobei deren typische Beispiele Alkylsulfate, Polyoxyethylenalkylethersulfate, Salze von N-Acylaminosäuren, Salze von N-Acylmethyltaurinen, Polyoxyethylenalkyletheracetate, Alkylphosphate und Polyoxyethylenalkyletherphosphate einschließen.

Beispiele wasserlöslicher Polymere sind Polyacrylsäure, Acrylsäurecopolymere und Maleinsäureharze.

Typische Beispiele wasserlöslicher Polymere sind wasserlösliche Salze von Harzen, wie Acrylsäureharz, Styrolacrylsäureharz und Styrolmaleinsäureharz.

Typische Alkalimetalle zur Bildung der Salze sind Kalium und Natrium.

Beispiele der Amine sind aliphatische primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Mono-, Di- und Trimethylamine; Alkoholamine, wie Mono-, Di- und Tripropanolamine, Methylethanolamin, Methylpropanolamin und Dimethylethanolamin; Ammoniak, Morpholin und N-Methylmorpholin.

Die Menge des Dispersionsmittels, das beigemischt wird, beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Die Menge des Wassers, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet wird, ist nicht besonders eingeschränkt, aber sie beträgt gewöhnlich 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Außerdem können nötigenfalls beigemischt werden: ein Schmiermittel, wie Kaliumlinoleat oder Natriumricinoleat, Kaliumoleat oder Natriumoleat, ein Antiseptikum, wie Phenol oder Natriumbenzoat; ein Rostschutzmittel, wie Benzotriazol, Dicyclohexylammoniumnitrit oder Diisopropylammoniumnitrit; und ein Mittel zur pH-Einstellung, wie Triethanolamin, Monoethanolamin, Diethanolamin oder Ammoniak.

Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung besitzt hervorragende Schmiermitteleigenschaften und kann die Schreibeigenschaften des Kugelschreibers verbessern. Die Wirkungsweise ist nicht eindeutig bestimmt, aber es kann folgendes angenommen werden: die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen und der Etherbindungen in der Struktur des erfindungsgemäßen Addukts aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und dem Alkylenoxid haften an der Oberfläche des Metalls und die Kohlenwasserstoffketten sind auf der der Metalloberfläche gegenüberliegenden Seite angeordnet. Anschließend wird das Addukt aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und dem Alkylenoxid selbst viskos, wobei sich ein Schmierfilm zwischen der Kugel und dem Kugelsitz bildet, wodurch die Schmiermitteleigenschaften erhalten werden. Es kann auch angenommen werden, daß die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung die guten Schmiermitteleigenschaften mit weniger Verschmieren bereitstellt infolge der passenden Viskosität des Glycerins oder der polymeren Kette des Ethylenoxids im Addukt aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und dem Alkylenoxid und infolge der Wirkungsweise des Dispersionsmittels.

Zusätzlich verschmiert der Farbstoff in der Tinte, in der das Addukt aus dem spezifischen, mehrwertigen Alkohol und dem Alkylenoxid verwendet wird, leicht, wogegen das Pigment kaum verschmiert. Die Ursache ist nicht ersichtlich, aber es kann angenommen werden, daß sie auf den unterschiedlichen Löslichkeiten des Farbstoffs und des Pigments im Lösungsmittel beruht.

Wird die erfindungsgemäße wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber in einem Kugelschreiber verwendet, so verschmiert sie kaum und ergibt gute Schmiermitteleigenschaften, so daß die Reibung durch das Drehen der Kugel am Kugelsitz eingedämmt wird. Daher kann ein geeignetes Fließverhalten der Tinte erhalten werden und sich ein gleichmäßiges Schreibgefühl ergeben. Weiterhin wird das Austrocknen der Tinte an der Spitze des Kugelschreibers verhindert, so daß als Resultat weniger Kratzen ausgeübt wird.

Wird die erfindungsgemäße wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung verwendet, kann außerdem das Austrocknen der Tinte an der Kugelschreiberspitze und an der Öffnung der Spitze verhindert werden. Ebenso kann das Verstopfen verhindert und das Verschmieren der Schrift eingedämmt werden. Folglich ist die erfindungsgemäße, wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung auch hervorragend geeignet als Tinte für Farbstrahl Druckwerke.

#### Beispiele

Die Erfindung wird nun näher durch Beispiele beschrieben.

Die Tinten der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 werden erhalten durch dreistündiges Rühren und Mischen der Bestandteile in einer Rührmaschine, fünfstündiges Dispergieren der Mischung in einer Sandmühle und anschließendes Entfernen der groben Teilchen in einer Trennschleuder.

Die Tinten der Vergleichsbeispiele 7 und 8 werden erhalten durch einstündiges Rühren der Bestandteile bei einer Temperatur von 40 bis 60°C, Abkühlen und anschließender Filtration des Gemischs.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Tinten werden anhand des folgenden Schreibtestes bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Im Schreibtest wird die Messung der Kugeleinbeulung, die Bewertung der Schreibeigenschaften des Kugelschreibers und der Verschmierzustand der Schrift wie folgt ausgeführt.

#### Kugeleinbeulung

Nachdem etwa 500 m mit einem Schreibwinkel von 60°, einer Schreibgeschwindigkeit von 5,5 m/min und einer Last von 100 g mit einer helicalen Schreibtestvorrichtung geschrieben wurden, wird die Tiefe des abgenutzten Anteils des Kugelsitzes, d. h. die Abnahme der Länge der aus der Haltevorrichtung vorspringenden Kugel gemessen.

## Schreibeigenschaften des Kugelschreibers

- : Gleichmäßige und stabile Schreibeigenschaften  
 Δ: Rauhe und harte Schreibeigenschaften  
 ×: Rauhe und harte Schreibeigenschaften und Auftreten von unterbrochenen Linien und Richtungseigenheiten. 5

## Versmieren der Schrift

- : Klare Schrift ohne Versmieren  
 Δ: Unklare Schrift mit Versmieren 10  
 ×: Sehr unklare Schrift mit merklichem Versmieren

## Beispiel 1

Eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:		15
Carbon Black MA 100	8,0 Gew.-%	
[Partikelgröße 22 µm, Ölabsorption 100 ml/100 g (DBP), spezifische Oberfläche 134 m <sup>2</sup> /g (BET), hergestellt von Mitsubishi Kasei Co., Ltd.]		
Ethylenglykol	10,0 Gew.-%	20
Addukt auf 1 Mol Diglycerin und 30 Mol Ethylenoxid (Viskosität 348 cps, Hydroxylzahl 15 mgKOH/g)	5,0 Gew.-%	
Ammoniumsalz des Styrol-Acrylsäureharzes	3,0 Gew.-%	
Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%	25
Triethanolamin	0,5 Gew.-%	
Phenol	0,1 Gew.-%	
Benzotriazol	0,1 Gew.-%	
gereinigtes Wasser	73,0 Gew.-%	
Gesamt	100,0 Gew.-%	30

Das vorhergehend erwähnte Ammoniumsalz wird hergestellt durch Neutralisation eines Styrol-Acrylsäure-Copolymers mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 10 000, einer Säurezahl von 195, einem Erweichungspunkt von 143°C und einer Glasübergangstemperatur von 70°C mit Ammoniak. 35

## Beispiel 2

Eine blaue wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:		40
Phthalocyanin-blau	8,0 Gew.-%	
(Chromofine blue 4965, hergestellt von Dainichiseika Co., Ltd.)		
Glycerin	5,0 Gew.-%	
Addukt aus 1 Mol Triglycerin und 20 Mol Propylenoxid	10,0 Gew.-%	45
Ammoniumsalz des Styrol-Maleatharzes	3,0 Gew.-%	
Natriumricinoleat	0,3 Gew.-%	
Triethanolamin	0,5 Gew.-%	
Phenol	0,1 Gew.-%	
Benzotriazol	0,1 Gew.-%	50
gereinigtes Wasser	73,0 Gew.-%	
Gesamt	100,0 Gew.-%	

## Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 1 Mol Diglycerin und 30 Mol Ethylenoxid durch 5 Gew.-% Ethylenglykol ersetzt wird. Es wird eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte erhalten. 55

## Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 20 Mol Propylenoxid und 1 Mol Triglycerin durch 10 Gew.-% Glycerin ersetzt wird, und daß 0,5 Gew.-% Natriumricinoleat und 72,8 Gew.-% gereinigtes Wasser verwendet werden. Es wird eine blaue wäßrige Pigment-Tinte erhalten. 60

## Beispiel 3

Eine blaue wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile 65

erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

	Phthalocyanin-blau	7,0 Gew.-%
	(Chromofine blue 4965, hergestellt von Dainichiseika Co., Ltd.)	
5	Ethylenglykol	17,0 Gew.-%
	Addukt aus 1 Mol Glycerin und 40 Mol Ethylenoxid	3,0 Gew.-%
	Ammoniumsalz des Styrol-Acrylatharzes (verwendet in Beispiel 1)	3,0 Gew.-%
	Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%
10	Triethanolamin	0,5 Gew.-%
	Phenol	0,1 Gew.-%
	Benzotriazol	0,1 Gew.-%
	gereinigtes Wasser	69,0 Gew.-%
15	Gesamt	100,0 Gew.-%

#### Beispiel 4

Eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

20	Carbon Black MA 100 (hergestellt von Mitsubishi Kasei Co., Ltd.)	8,0 Gew.-%
	Glycerin	5,0 Gew.-%
	Addukt aus 1 Mol Glycerin und 10 Mol Propylenoxid	5,0 Gew.-%
	Ammoniumsalz des Styrol-Maleatharzes	3,0 Gew.-%
25	Natriumricinoleat	0,3 Gew.-%
	Triethanolamin	0,5 Gew.-%
	Phenol	0,1 Gew.-%
	Benzotriazol	0,1 Gew.-%
30	gereinigtes Wasser	78,0 Gew.-%
	Gesamt	100,0 Gew.-%

#### Vergleichsbeispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 3 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 1 Mol Glycerin und 40 Mol Ethylenoxid ersetzt wird durch 3 Gew.-% Ethylenglykol. Es wird eine blaue wäßrige Pigment-Tinte erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 1 Mol Glycerin und 10 Mol Propylenoxid durch 5 Gew.-% Glycerin ersetzt wird und daß 0,5 Gew.-% Natriumricinoleat und 77,8 Gew.-% gereinigtes Wasser verwendet werden, um eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte zu erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

#### Beispiel 5

Eine blaue wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

	Phthalocyanin-blau	7,0 Gew.-%
	(Chromofine blue 4965, hergestellt von Dainichiseika Co., Ltd.)	
55	Ethylenglykol	17,0 Gew.-%
	Addukt aus 1 Mol Glycerin und 40 Mol Ethylenoxid	3,0 Gew.-%
	Polyoxyethylen (Polymerisationsgrad 10) Nonylphenylether (Nicol NP-10 hergestellt von Nikko Chemicals Co., Ltd.; mit einem Hydrophil-Lipophil-Verhältnis von 16,5)	3,00 Gew.-%
	Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%
60	Triethanolamin	0,5 Gew.-%
	Phenol	0,1 Gew.-%
	Benzotriazol	0,1
	gereinigtes Wasser	69,0 Gew.-%
65	Gesamt	100,0 Gew.-%

#### Beispiel 6

Eine rote wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile

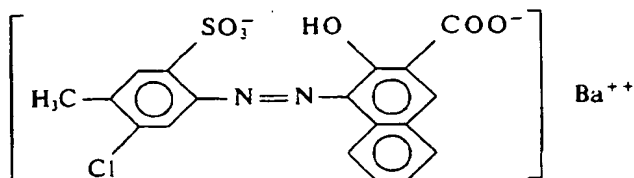


hergestellt. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

Rotes Pigment  
(Red K dargestellt durch die folgende Formel, hergestellt von Fuji Dyestuff Co., Ltd.)

8,0 Gew.-%

5



10

Ethylenglykol	30,0 Gew.-%	15
Ammoniumsalz des Styrol-Acrylatharzes (verwendet in Beispiel 1)	3,0 Gew.-%	
Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%	
Addukt aus 1 Mol Trimethylolpropan und 5 Mol Ethylenoxid	2,0 Gew.-%	
Triethanolamin	0,5 Gew.-%	
Phenol	0,1 Gew.-%	20
Benzotriazol	0,1 Gew.-%	
Gereinigtes Wasser	56,0 Gew.-%	
Gesamt	100,0 Gew.-%	

## Beispiel 7

25

Eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte für Kugelschreiber wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile hergestellt. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

Carbon Black MA 100 (hergestellt von Mitsubishi Kasei Co., Ltd.)		30
Glycerin	10,0 Gew.-%	
Ammoniumsalz des Styrol-Maleatharzes	3,0 Gew.-%	
Natriumricinoleat	0,3 Gew.-%	
Addukt aus Trimethylolpropan und 10 Mol Propylenoxid	1,5 Gew.-%	35
Triethanolamin	0,5 Gew.-%	
Phenol	0,1 Gew.-%	
Benzotriazol	0,1 Gew.-%	
gereinigtes Wasser	76,5 Gew.-%	
Gesamt	100,0 Gew.-%	40

## Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 6 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 1 Mol Trimethylolpropan und 5 Mol Ethylenoxid weggelassen wird und 58% gereinigtes Wasser verwendet werden. Es wird eine rote wäßrige Tinte erhalten.

45

## Vergleichsbeispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 7 wird wiederholt, ausgenommen, daß das Addukt aus 1 Mol Trimethylolpropan und 10 Mol Propylenoxid weggelassen wird und 0,5% Natriumricinoleat und 77,8% gereinigtes Wasser verwendet werden. Es wird eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte erhalten.

50

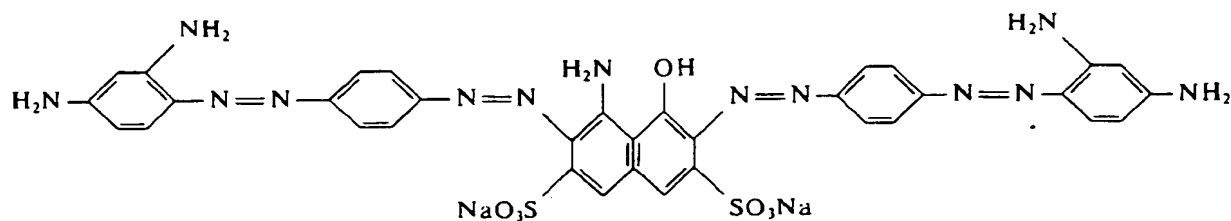
## Vergleichsbeispiel 7

Eine schwarze wäßrige Pigment-Tinte wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

55

C.I. Direct Black # 19	5,0 Gew.-%	
Ethylenglykol	10,0 Gew.-%	60
Addukt aus 1 Mol Diglycerin und 30 Mol Ethylenoxid	5,0 Gew.-%	
Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%	
Triethanolamin	0,5 Gew.-%	
Phenol	0,1 Gew.-%	
Benzotriazol	0,1 Gew.-%	65
Gereinigtes Wasser	79,0 Gew.-%	
Gesamt	100,0 Gew.-%	

Das vorhergehend erwähnte Direct Black # 19 wird dargestellt durch die folgende Formel:

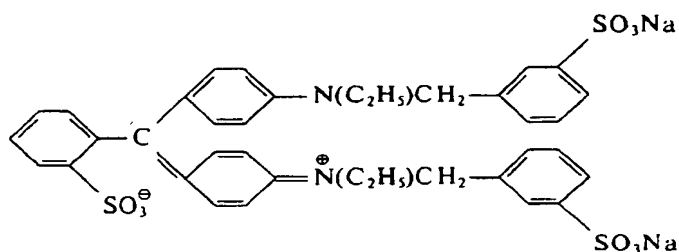


Vergleichsbeispiel 8

Eine blaue wäßrige Pigment-Tinte wird unter Verwendung der folgenden Bestandteile erhalten. Die Ergebnisse des Schreibtests sind in Tabelle I aufgeführt.

Blue No. 1 for food (C.I. Acid blue 9)	6,0 Gew.-%
Ethylenglykol	17,0 Gew.-%
Addukt aus 1 Mol Glycerin und 40 Mol Ethylenoxid	3,0 Gew.-%
Kaliumlinoleat	0,3 Gew.-%
Triethanolamin	0,5 Gew.-%
Phenol	0,1 Gew.-%
Benzotriazol	0,1 Gew.-%
Anionischer fluorhaltiger grenzflächenaktiver Stoff	0,01 Gew.-%
Gereinigtes Wasser	72,99 Gew.-%
Gesamt	100,0 Gew.-%

Das vorhergehend erwähnte Acid blue 9 wird durch die folgende Formel dargestellt:



Darauf werden die in den Beispielen 1 bis 7 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 erhaltenen Tinten in Kugelschreibern verwendet und anschließend ein Schreibtest unter Verwendung dieser Kugelschreiber durchgeführt. Es werden die Kugeleinbeulung, die Schreibeigenschaften des Kugelschreibers und das Verschmieren der Schrift untersucht. Die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

	Kugeleinbeulung ( $\mu\text{m}$ )	Schreibeigenschaften	Verschmieren der Schrift	
Beispiel 1	6	○	○	5
Vergl.-Bsp. 1	30	×	○	
Beispiel 2	8	○	○	10
Vergl.-Bsp. 2	16	△	×	
Beispiel 3	8	○	○	15
Vergl.-Bsp. 3	25	×	○	
Beispiel 4	5	○	○	20
Vergl.-Bsp. 4	20	△	△	
Beispiel 5	6	○	△	25
Beispiel 6	6	○	○	
Vergl.-Bsp. 5	45	×	○	30
Beispiel 7	8	○	○	
Vergl.-Bsp. 6	22	△	×	35
Vergl.-Bsp. 7	6	○	×	
Vergl.-Bsp. 8	8	○	×	40

Aus den vorhergehend aufgeführten Ergebnissen ist es ersichtlich, die erfindungsgemäßen, wäßrigen Pigment-Tinten weisen merklich weniger Kugeleinbeulung, gleichmäßige Schreibeigenschaften und weniger Verschmieren der Schrift auf.

#### Patentansprüche

1. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und wenigstens ein Addukt aus einem mehrwertigen Alkohol und einem Alkylenoxid umfaßt, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Addukte von Polyglycerin und einem Alkylenoxid, der Addukte von Glycerin und einem Alkylenoxid, in denen 1 bis 150 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Glycerin hinzugefügt sind, der Addukte von Trimethylolpropan und einem Alkylenoxid und Gemischen davon. 35
2. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 1, in der die Menge des Addukts aus mehrwertigem Alkohol und Alkylenoxid im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt. 40
3. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 1, die ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und ein Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt umfaßt.
4. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 3, die 0,5 bis 40 Gew.-% Polyglycerin-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 60 Mol Alkylenoxid zu 2 bis 4 Mol Polyglycerin hinzugefügt sind, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfaßt. 45
5. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 4, in der das Dispersionsmittel ein wasserlösliches Polymer ist.
6. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 1, die ein Pigment, ein Dispersionsmittel, Wasser und ein Glycerin-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 150 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Glycerin hinzugefügt sind, umfaßt. 50
7. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 6, die 0,5 bis 40 Gew.-% Glycerin-Alkylenoxid-Addukt, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfaßt. 55
8. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 7, in der das Dispersionsmittel ein wasserlösliches Polymer ist.
9. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 1, die ein Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt, ein Pigment, ein Dispersionsmittel, ein wasserlösliches Lösungsmittel und Wasser umfaßt. 60
10. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 9, die 0,5 bis 40 Gew.-% Trimethylolpropan-Alkylenoxid-Addukt, in dem 1 bis 60 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Trimethylolpropan hinzugefügt sind, 2 bis 30 Gew.-% Pigment, 0,1 bis 10 Gew.-% Dispersionsmittel und 40 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfaßt.
11. Wäßrige Pigment-Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber gemäß Anspruch 10, in der das Dispersionsmittel ein wasserlösliches Polymer ist. 65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**